

# SOLID HIGH POLYMER FUEL CELL AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

**Patent number:** JP2002110202  
**Publication date:** 2002-04-12  
**Inventor:** TANUMA TOSHIHIRO  
**Applicant:** ASAHI GLASS CO LTD  
**Classification:**  
- international: H01M8/02; H01M4/88; H01M8/12  
- european:  
**Application number:** JP20000302257 20001002  
**Priority number(s):** JP20000302257 20001002

**Report a data error here**

## Abstract of JP2002110202

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a solid high polymer fuel cell capable of stably obtaining high cell output quickly after start and for a long time and a manufacturing method therefor. **SOLUTION:** A solution composed of at least one kind of component selected from a group of saturated hydrocarbon, aromatic hydrocarbon, fluorine contained alcohol, fluorine contained ether, and fluorine contained alkane and at least one kind of solvent selected from a group of ion exchange resin, alcohol, ether, and dialkylsulfoxide containing no fluorine is prepared, and then a catalyst is dispersed in the solution to prepare a mixture liquid having a viscosity coefficient of 50 to 20,000 cP in order to form an electrode catalyst layer of which the ratio of pore volume of pore diameter of 10 to 30  $\mu$ m to whole pore volume is 20 to 60%.

---

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-110202  
(P2002-110202A)

(43) 公開日 平成14年4月12日 (2002. 4. 12)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード(参考)
H 0 1 M 8/02		H 0 1 M 8/02	P 5 H 0 1 8
4/88		4/88	K 5 H 0 2 6
			H
8/12		8/12	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2000-302257(P2000-302257)	(71) 出願人	000000044 旭硝子株式会社 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号
(22) 出願日	平成12年10月2日(2000. 10. 2)	(72) 発明者	田沼 敏弘 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社内
		(74) 代理人	100088155 弁理士 長谷川 芳樹 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体高分子型燃料電池及びその製造方法

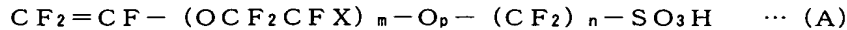
(57) 【要約】

【課題】 高い電池出力を起動初期から長期間にわたり安定して得ることのできる固体高分子型燃料電池及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 飽和炭化水素、芳香族炭化水素、含フッ素アルコール、含フッ素エーテル、及び含フッ素アルカンからなる群から選ばれる少なくとも1種の成分と、イオン交換樹脂と、フッ素を含まないアルコール、エーテル、及びジアルキルスルホキシドからなる群から選ばれる少なくとも1種の溶媒とからなる溶液を調製し、次に該溶液に触媒を分散させて、粘度50～20000 c Pの混合液を調製し、これにより全細孔容積に対する細孔径10～30 μmの細孔容積の割合が20～60%である電極触媒層を形成する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 アノードと、カソードと、前記アノードと前記カソードとの間に配置された高分子電解質膜とを有しており、かつ、前記アノードと前記カソードとが、ガス拡散層と、当該ガス拡散層と前記高分子電解質膜との間に配置される触媒とイオン交換樹脂とを含有する触媒層とをそれぞれ備える固体高分子型燃料電池であって、前記カソードと前記アノードの少なくとも一方の前記触媒層は、全細孔容積に対する細孔径  $10 \sim 30 \mu\text{m}$  の細孔容積の割合が  $20 \sim 60\%$  であることを特徴とする固体高分子型燃料電池。



[式 (A) 中、 $m$  は  $0 \sim 3$  の整数を示し、 $n$  は  $1 \sim 12$  の整数を示し、 $p$  は  $0$  又は  $1$  を示し、 $X$  はフッ素原子又はトリフルオロメチル基を示す。]

【請求項 4】 アノードと、カソードと、前記アノードと前記カソードとの間に配置された高分子電解質膜とを有しており、かつ、前記アノードと前記カソードとが、ガス拡散層と、当該ガス拡散層と前記高分子電解質膜との間に配置される触媒とスルホン酸基を有するパーフルオロカーボン重合体とを含有する触媒層とをそれぞれ備える固体高分子型燃料電池の製造方法であって、飽和炭化水素、芳香族炭化水素、含フッ素アルコール、含フッ素エーテル、及び含フッ素アルカンからなる群から選ばれる少なくとも 1 種の成分と、前記パーフルオロカーボン重合体と、フッ素を含まないアルコール、エーテル、及びジアルキルスルホキシドからなる群から選ばれる少なくとも 1 種の有機溶媒とからなる溶液を調製し、次いで当該溶液に前記触媒を分散させ、得られる混合液の粘度が  $50 \sim 20000 \text{ cP}$  となるように調製する混合液調製工程と、前記混合液を用いて前記触媒層を形成する触媒層形成工程と、前記触媒層形成工程において形成された前記触媒層を、前記カソード及び／又は前記アノードの前記触媒層として前記高分子電解質膜と前記前記ガス拡散層との間に配※



[式 (A) 中、 $m$  は  $0 \sim 3$  の整数を示し、 $n$  は  $1 \sim 12$  の整数を示し、 $p$  は  $0$  又は  $1$  を示し、 $X$  はフッ素原子又はトリフルオロメチル基を示す。]

【請求項 8】 前記触媒層形成工程において、前記触媒層は、全細孔容積に対する細孔径  $10 \sim 30 \mu\text{m}$  の細孔容積の割合を  $20 \sim 60\%$  とされることを特徴とする請求項 4～7 の何れかに記載の固体高分子型燃料電池の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、固体高分子型燃料電池及びその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 高分子電解質膜を有する固体高分子型燃

料電池は、小型軽量化が容易であることから、電気自動車等の移動車両や、小型コジェネレーションシステムの電源等としての実用化が期待されている。そして、固体高分子型燃料電池は、その実用化に向けて、特に純水素等のアノード反応ガス利用率及び空気等のカソード反応ガス利用率の高い作動条件下において、高い発電効率、高い出力密度を得ることのできる性能が要求されている。

【請求項 2】 前記イオン交換樹脂がスルホン酸基を有するパーフルオロカーボン重合体であることを特徴とする請求項 1 に記載の固体高分子型燃料電池。

【請求項 3】 前記スルホン酸基を有するパーフルオロカーボン重合体が、下記式 (A) で表されるパーフルオロビニル化合物に基づく重合単位と、テトラフルオロエチレンに基づく重合単位とからなる共重合体であることを特徴とする請求項 2 に記載の固体高分子型燃料電池。

※置する触媒層配置工程と、を含むことを特徴とする固体高分子型燃料電池の製造方法。

【請求項 5】 前記溶液の粘度を  $50 \sim 20000 \text{ cP}$  に調整することを特徴とする請求項 4 に記載の固体高分子型燃料電池の製造方法。

【請求項 6】 前記添加成分が、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロ-1-プロパノール、1, 1, 1, 2, 2, 3, 4, 5, 5, 5-デカフルオロペンタン、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4-ヘプタフルオロシクロペンタン、1, 1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4-ノナフルオロブチルメチルエーテル、1, 1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4-ノナフルオロブチルエチルエーテル、3, 3-ジクロロ-1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパン又は 1, 3-ジクロロ-1, 1, 2, 2, 3-ペンタフルオロプロパン、1, 1, 1, 2, 3, 3-ヘキサフルオロプロパノールであることを特徴とする請求項 4 又は 5 に記載の固体高分子型燃料電池の製造方法。

【請求項 7】 前記パーフルオロカーボン重合体が、下記式 (A) で表されるパーフルオロビニル化合物に基づく重合単位と、テトラフルオロエチレンに基づく重合単位とからなる共重合体であることを特徴とする請求項 4～6 の何れかに記載の固体高分子型燃料電池の製造方法。

【0003】 固体高分子型燃料電池のアノード及びカソードの各触媒層内における電極反応は、各反応ガスと、電極触媒と、イオン交換樹脂（電解質）とが同時に存在する三相界面（以下、反応サイトという）において進行する。そのため固体高分子型燃料電池においては、従来より、高分子電解質膜と同種或いは異種のイオン交換樹

脂で被覆した比表面積の大きな金属触媒担持カーボン微粒子（例えば、カーボンブラック担体に白金を担持したもの等）を電極触媒層の構成材料として使用し、いわゆる触媒層内の反応サイトの3次元化を行なうことにより当該反応サイトの増大化が図られている。そして、上記のように形成された電極の触媒層内には、構成材料となるカーボン微粒子の二次粒子間又は三次粒子間に形成される微少な細孔からなる空隙部が三次元的に形成され、当該空隙部が反応サイトへ供給される各反応ガスの拡散流路として機能する。

【0004】このような構造を有する触媒層を形成する方法としては、例えば、触媒担持カーボン微粒子とイオン交換樹脂とを撥水化剤等の添加物と共に所定の溶媒に混合して十分に攪拌しつつ混合液から溶媒を徐々に揮発させて除去することにより、イオン交換樹脂を被覆した触媒担持カーボン微粒子を調製し、これを利用して触媒層を形成する方法が従来から知られている。

【0005】そして、より高い電池の出力特性を得るために、触媒担持カーボン微粒子に対するイオン交換樹脂の被覆率を増大化させ、かつ、これらのイオン交換樹脂を被覆した触媒担持カーボン微粒子の粒子間にガス拡散に有効な細孔構造を構築することにより、触媒層内に反応サイトを十分に確保するための様々な方法が検討されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記従来の方法により触媒層を形成する場合には、使用する全ての触媒担持カーボン微粒子の触媒をイオン交換樹脂で十分かつ均一に被覆することが困難であり、形成される触媒層内には触媒に対するイオン交換樹脂の被覆率の不十分な触媒担持カーボン微粒子も含まれるため、触媒層内に含有される全ての触媒にみあう反応サイトを十分に確保することが困難であった。そのため、従来の方法により形成した触媒層を有する固体高分子型燃料電池は、触媒層内に含有される全ての触媒にみあう高い電池出力を得ることが困難であった。

【0007】また、この場合、触媒担持カーボン微粒子の触媒に対するイオン交換樹脂の被覆量は広範囲の値をとり易く大きなばらつきがある。このような触媒担持カーボン微粒子の粒子間に形成される細孔は、ガス拡散に有効な細孔に加えて、ガス拡散に不利な非常に小さな細孔や触媒の有効利用に不利な大きな細孔も多く含まれ易くなるので、この点においても従来の方法により形成した触媒層を有する固体高分子型燃料電池は、高い電池出力を得ることが困難であった。

【0008】更に、このように触媒層内にガス拡散に有効な空隙部が構築されていないと、例えば、電池を長期間にわたり作動させる場合、各電極に供給される加湿用の水や電池反応の生成水等により空隙部の一部又は全てが閉塞される現象が起こり易くなる等、各反応ガスを触媒

層内の反応サイトへ安定かつ十分に供給することが困難となり、起動初期において電極反応に寄与していた反応サイトの一部が作動中に機能しなくなってしまい、電池出力が作動時間の経過と共に低下してしまう問題があった。

【0009】すなわち、上記従来の方法により形成した触媒層を備える固体高分子型燃料電池は、所望の電池出力を起動初期から長期間にわたり安定して得ることが困難であった。

10 【0010】本発明は、上記従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、高い電池出力を起動初期から長期間にわたり安定して得ることのできる固体高分子型燃料電池及びその製造方法を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成するべく鋭意研究を重ねた結果、先に述べた問題の原因が、イオン交換樹脂による触媒担持カーボン微粒子の被覆の状態は、カーボン担体の細孔構造と製造途中のイオン交換樹脂と触媒担持カーボン微粒子とを含む混合液中の触媒担持カーボン微粒子の凝集状態とに大きな影響を受け易く、溶媒を除去する際に、この凝集状態をイオン交換樹脂による触媒担持カーボン微粒子の被覆に適した状態に安定化させて保持しておくことが困難となっていることを見出した。

【0012】これに対して本発明者らは、製造途中の混合液に飽和炭化水素、芳香族炭化水素、含フッ素アルコール、含フッ素エーテル、及び含フッ素アルカンからなる群から選ばれる少なくとも1種の成分と、イオン交換樹脂であるパーフルオロカーボン重合体と、フッ素を含まないアルコール、エーテル、及びジアルキルスルホキシンドからなる群から選ばれる少なくとも1種の有機溶媒とからなる溶液を調製し、次いで当該溶液に触媒担持カーボン微粒子を分散させ、得られる混合液の粘度の値を所定の範囲内に調節することにより、混合液中の触媒担持カーボン微粒子の凝集状態を所望の状態に安定化させて保持することが可能となることを見出した。

【0013】そして、本発明者らは、この混合液の粘度を変化させた場合のイオン交換樹脂による触媒担持カーボン微粒子の被覆の状態と、その触媒担持カーボン微粒子により形成された触媒層内に構築される空隙部の構造について更に詳細に検討した結果、触媒層の形成に使用する触媒担持カーボン微粒子がイオン交換樹脂で十分に被覆され、触媒層内において十分な反応サイトが確保されている場合には、触媒層における全細孔容積に対して細孔径が10～30 $\mu$ mである細孔の細孔容積が20～60%の範囲内にあることと、このような触媒層を形成するためにはイオン交換樹脂と触媒担持カーボン微粒子を含む混合液の粘度を50～20000cPの範囲内に調節すればよいことを見出し、本発明に到達した。

【0014】すなわち、本発明は、アノードと、カソードと、アノードとカソードとの間に配置された高分子電解質膜とを有しており、かつ、アノードとカソードとが、ガス拡散層と、当該ガス拡散層と高分子電解質膜との間に配置される触媒とイオン交換樹脂とを含有する触媒層とをそれぞれ備える固体高分子型燃料電池であって、カソードとアノードの少なくとも一方の触媒層における全細孔容積に対する細孔径  $10 \sim 30 \mu\text{m}$  の細孔容積の割合が  $20 \sim 60\%$  であることを特徴とする固体高分子型燃料電池を提供する。

【0015】上記のようにカソードとアノードの少なくとも一方の触媒層における全細孔容積に対する細孔径  $10 \sim 30 \mu\text{m}$  の細孔容積の割合が  $20 \sim 60\%$  であれば、触媒層内において十分な反応サイトが確保されることになり、電極の分極特性を向上させ、ひいては電池の出力特性を向上させることができる。すなわち、触媒層に含有される触媒に対するイオン交換樹脂の被覆率が従来に比較して十分に大きくなるので、電池の出力特性を向上させることができる。また、ガス拡散に有効な構造を有する空隙部が触媒層内に構築されるので、長期にわたり電極反応を継続させても反応サイトへの安定した反応ガスの供給が可能なので、起動初期の高い電池の出力特性を安定して維持できる。

【0016】ここで、細孔径が  $10 \sim 30 \mu\text{m}$  である細孔は、反応時の触媒層内のガス拡散性を十分に確保す上で最も適しており重要であるのに対して、細孔径が  $10 \mu\text{m}$  未満である細孔は、反応時の触媒層内のガス拡散性を低下させてしまう傾向が大きく好ましくない。また、細孔径が  $30 \mu\text{m}$  を超える細孔は、触媒層を脆くしてしまう傾向が大きく構造上の観点から好ましくない。そして、細孔径  $10 \sim 30 \mu\text{m}$  の細孔容積の割合が  $20\%$  未満であると、触媒層内の反応サイトを十分に確保することが困難となる。一方、細孔径  $10 \sim 30 \mu\text{m}$  の細孔容積の割合が  $60\%$  を超える触媒層は実質的に形成することが困難となる。また、この細孔径  $10 \sim 30 \mu\text{m}$  の細孔容積の割合は、上記と同様の観点から、 $20 \sim 50\%$  であることがより好ましく、 $23 \sim 40\%$  であることが更に好ましい。

【0017】なお、本発明において、細孔径  $10 \sim 30 \mu\text{m}$  の細孔容積の割合は、水銀ポロシメーター (CE Instruments 社製、パスカル 140, 440 (商品名)) により触媒を乳鉢で粉碎後真空乾燥したものを測定することにより得られた値である。

【0018】また、本発明は、アノードと、カソードと、アノードとカソードとの間に配置された高分子電解質膜とを有しており、かつ、アノードとカソードとが、ガス拡散層と、当該ガス拡散層と高分子電解質膜との間に配置される触媒とスルホン酸基を有するパーフルオロカーボン重合体とを含有する触媒層とをそれぞれ備える固体高分子型燃料電池の製造方法であって、飽和炭化水

素、芳香族炭化水素、含フッ素アルコール、含フッ素エーテル、及び含フッ素アルカンからなる群から選ばれる少なくとも 1 種の成分と、前記パーフルオロカーボン重合体と、フッ素を含まないアルコール、エーテル、及びジアルキルスルホキシドからなる群から選ばれる少なくとも 1 種の有機溶媒とからなる溶液を調製し、次いで当該溶液に触媒を分散させ、得られる混合液の粘度が  $50 \sim 20000 \text{ cP}$  となるように調製する混合液調製工程と、前記混合液を用いて触媒層を形成する触媒層形成工程と、触媒層形成工程において形成された触媒層を、カソード及び／又はアノードの触媒層として高分子電解質膜とガス拡散層との間に配置する触媒層配置工程と、を含むことを特徴とする固体高分子型燃料電池の製造方法を提供する。

【0019】混合液調製工程において触媒層形成用の混合液の粘度を  $50 \sim 20000 \text{ cP}$  となるように調節することにより、先に述べた全細孔容積に対する細孔径  $10 \sim 30 \mu\text{m}$  の細孔容積の割合が  $20 \sim 60\%$  であるカソード及び／又はアノードの触媒層を容易に形成することができる。混合液の粘度が  $50 \sim 20000 \text{ cP}$  の範囲内にあるときに、細孔径が  $10 \sim 30 \mu\text{m}$  である細孔が形成され易くなる理由は必ずしも明確に解明されていないが、調製当初の混合液から溶媒が徐々に蒸発して次第に混合液の粘度が大きくなると、スルホン酸基を有するパーフルオロカーボン重合体（以下、スルホン酸型パーフルオロカーボン重合体という）の分子鎖が適度な長さまで徐々に引き伸ばされていくものと考えられる。そして、このスルホン酸型パーフルオロカーボン重合体の分子鎖により、触媒粒子の二次粒子或いは三次粒子間に  $10 \sim 30 \mu\text{m}$  細孔を形成するのに適したいわゆる橋架け構造が形成されていくものと考えられる。

【0020】ここで、触媒層形成用の混合液の粘度が  $50 \text{ cP}$  未満となると、粘度が不十分で上記の触媒粒子同士の橋架け構造が形成されないため、細孔径が  $10 \sim 30 \mu\text{m}$  の細孔を十分に形成することが困難となる。一方、粘度が  $20000 \text{ cP}$  を超えると、粘度が大きすぎて混合液に含まれるイオン交換樹脂と触媒とを均一に混合し難くなり、イオン交換樹脂で触媒粒子を均一かつ十分に被覆することが困難となる。なお、この触媒層形成用の混合液の粘度は、上記と同様の観点から、 $100 \sim 10000 \text{ cP}$  であることがより好ましい。

【0021】ここで、本発明の混合液調製工程において使用される有機溶媒は、アルコール、エーテル及びジアルキルスルホキシドのなかで、分子中に構成原子としてフッ素原子を含まず、スルホン酸型パーフルオロカーボン重合体を溶解することが可能な溶媒を示す。

【0022】また、本発明の混合液調製工程においては、触媒を分散させる前の溶液の粘度を  $50 \sim 20000 \text{ cP}$  に調整することが好ましく、 $100 \sim 10000 \text{ cP}$  に調整することがより好ましく、 $200 \sim 5000$

c P に調整することが更に好ましい。溶液の粘度が 50 c P 未満であると、樹脂が触媒の微細孔中に入り込み易くなる。一方、溶液の粘度が 20000 を超えると、樹脂で触媒を均一に被覆することが困難となる。また、この場合には触媒層の製造上、溶液の取り扱い性も悪くなる。

【0023】更に、本発明の混合液調製工程において得られる触媒層形成用の混合液には、上記の成分に加えて、例えば撥水化剤や水などの他の成分を添加してもよい。この場合、このような他の成分を添加するのは、触媒の添加前であっても添加後であってもよい。そして、最終的に得られる混合液の粘度が 50~20000 c P となるように上記の添加成分の添加量を調節すればよい。

#### 【0024】

【発明の実施の形態】以下、本発明の固体高分子型燃料電池の好適な実施形態について詳細に説明する。本発明の固体高分子型燃料電池は、アノード反応ガスと、カソード反応ガスとを利用した電気化学反応によって電気エネルギーを発生する。

【0025】ガス拡散電極であるカソード及びアノードは、何れもガス拡散層と、これらのガス拡散層上に形成された触媒層とからなる。ガス拡散層の構成材料としては、例えば、電子伝導性を有する多孔質体（例えば、カーボクロスやカーボンペーパー）が使用される。

【0026】この燃料電池のアノードとカソードとの少なくとも一方の触媒層には、主としてイオン交換樹脂とこのイオン交換樹脂により被覆された触媒とが含有されており、かつ、この層内には、全細孔容積に対する細孔径 10~30  $\mu\text{m}$  の細孔容積の割合が 20~60% となるように空隙部が構築されており、層内の反応サイトの増大化による電池出力の向上と、長期にわたる作動を行う場合もその高い電池出力を保持することが可能なガス拡散性の向上とが図られている。

【0027】ここで、触媒層の全細孔容積は、300~1800  $\text{mm}^3/\text{g}$  とすることが好ましく、500~1600  $\text{mm}^3/\text{g}$  とすることがより好ましい。全細孔容積が 300  $\text{mm}^3/\text{g}$  未満となると、触媒層内の反応の場が小さくなるため燃料電池の性能が低下し易い。また、全細孔容積が 1800  $\text{mm}^3/\text{g}$  を超えると、触媒層が高くなって厚くなり易く燃料電池の性能が低下し易い。

【0028】固体高分子型燃料電池においては、通常、アノードの水素酸化反応の活性化過電圧に比較してカソードの酸素還元反応の活性化過電圧が非常に大きいので、カソードの触媒層内において十分な反応サイトを確保し、カソードの分極特性を向上させることは、電池の出力特性を向上させる上で効果的である。そのため、特にカソードの触媒層を上記の構造を有するように構成することが好ましい。

【0029】一方、燃料電池のアノードの触媒層も上記の構造を有するように構成することが好ましい。これによりカソードに加えてアノードの反応サイトも増大化することが可能となり、電池出力をより向上させ、かつ、長期にわたる作動を行う場合もその高い電池出力を保持することが可能なガス拡散性の向上をより確実に図ることができる。

【0030】本発明における上記の構成を有する触媒層に含まれる触媒は特に限定されるものではないが、白金又は白金合金が好ましい。更に、触媒層中に含有される触媒は、電気伝導性の担体に担持されていることが好ましい。この担体は特に限定されないが、比表面積が 200  $\text{m}^2/\text{g}$  以上のカーボン材料が好ましい。例えば、カーボンブラックや活性炭などが好ましく使用される。

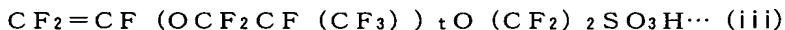
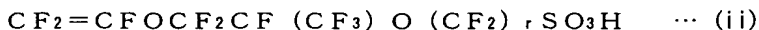
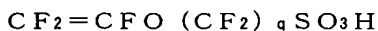
【0031】また、本発明における触媒層にそれぞれ含有されるイオン交換樹脂の含有量については、触媒とイオン交換樹脂との比率（質量比）の範囲が、触媒の質量：イオン交換樹脂の質量=40：60~95：5であることが好ましく、触媒の質量：イオン交換樹脂の質量=60：40~80：20であることがより好ましい。

【0032】ここで、イオン交換樹脂に対する触媒の含有率が、触媒の質量：イオン交換樹脂の質量=40：60の比率より低いと、触媒量が不足するので反応サイトが少なくなる傾向がある。また、触媒を被覆するイオン交換樹脂の被覆層の厚みが大きくなり樹脂中における反応ガスの拡散速度が小さくなる傾向がある。更に、反応ガスの拡散に必要な細孔が樹脂により塞がれてしまいいわゆるフラッディングの現象が生じ易くなるおそれがある。一方、イオン交換樹脂に対する触媒の含有率が、触媒の質量：イオン交換樹脂の質量=95：5の比率を超えると、触媒に対して当該触媒を被覆するイオン交換樹脂の量が不足して反応サイトが少なくなり電池出力が低下する傾向がある。また、イオン交換樹脂は、触媒層のバインダ及び触媒層と高分子電解質膜との接着剤としても機能するが、その機能が不十分となり触媒層構造を安定に維持できなくなる傾向が大きくなる。なお、ここでいう触媒は、触媒担持カーボンなどの担体に担持された担持触媒の場合にはその担体の質量も含むものとする。

【0033】また、本発明における触媒層にそれぞれ含有されるイオン交換樹脂は、スルホン酸型パーフルオロカーボン重合体というであることが好ましい。スルホン酸型パーフルオロカーボン重合体は、触媒層内において長期間化学的に安定でかつ速やかなプロトン伝導を可能にする。

【0034】更に、スルホン酸型パーフルオロカーボン重合体は、 $\text{CF}_2=\text{CF}-(\text{OCF}_2\text{CFX})_m-\text{O}-\text{p}-(\text{CF}_2)_n-\text{SO}_3\text{H}$  で表されるフルオロビニル化合物に基づく重合単位（式中、 $m$  は 0~3 の整数、 $n$  は 1~12 の整数、 $p$  は 0 又は 1 であり、 $X$  は F 又は  $\text{CF}_3$  である）とテトラフルオロエチレンに基づく重合単位とか

らなる共重合体が好ましい。上記フルオロビニル化合物の好ましい例としては、以下 (i) ~ (iii) の化合物が \*



【0035】なお、上記共重合体には、ヘキサフルオロプロピレン等の含フッ素オレフィン又はパーフルオロ(アルキルビニルエーテル)に基づく重合単位が、テトラフルオロエチレンに基づく重合単位の25質量%以下であればテトラフルオロエチレンに基づく重合単位と置き換わって含まれていてもよい。

【0036】更に、本発明における触媒層に含有されるイオン交換樹脂のイオン交換容量(以下、 $A_R$ とする)は、0.5~2.0ミリ当量/g乾燥樹脂(以下、 $\text{meq.}/\text{g}$ とする)であることが好ましい。一般に、イオン交換樹脂は $A_R$ が大きいほど高い含水率を有する。そして、これに伴ってイオン交換樹脂のイオン伝導性が大きくなる。イオン交換樹脂の $A_R$ が0.5 $\text{meq.}/\text{g}$ 未満となると、反応サイトが著しく減少するため十分な電池出力を得ることが困難になる傾向がある。一方、イオン交換樹脂の $A_R$ が2.0 $\text{meq.}/\text{g}$ を超えると、イオン交換樹脂中のイオン交換基の密度が増大し、触媒層におけるガス拡散性或いは排水性が低下してフラグディングが発生し易くなる。触媒層に含有されているイオン交換樹脂の $A_R$ は、上記と同様の観点から、0.5~2.0 $\text{meq.}/\text{g}$ であることがより好ましく、0.7~1.6 $\text{meq.}/\text{g}$ であることが更に好ましい。

【0037】また、本発明における触媒層の層厚は、通常のガス拡散電極と同等であればよく、5~200 $\mu\text{m}$ であることが好ましく、10~100 $\mu\text{m}$ であることがより好ましい。更に、本発明における触媒層には、必要に応じてポリテトラフルオロエチレン(以下、PTFEという)等の撥水化剤を含有させてもよい。ただし、撥水化剤は絶縁体であるためその量は少量であるほど望ましく、その添加量は0.01~15質量%が好ましい。

【0038】また、本発明の固体高分子型燃料電池に使用する高分子電解質膜は、湿潤状態で良好なイオン伝導性を示すイオン交換膜であれば特に限定されない。高分子電解質膜を構成する固体高分子材料としては、例えば、スルホン酸基を有するパーフルオロカーボン重合体、ポリサルホン樹脂、ホスホン酸基又はカルボン酸基を有するパーフルオロカーボン重合体等を用いることができる。中でも、スルホン酸型パーフルオロカーボン重合体が好ましい。

【0039】以下、本発明の固体高分子型燃料電池の製造方法の好適な実施形態について説明する。この製造方法は、先に述べたように混合液調製工程と、触媒層形成工程と、触媒層配置工程とを含んでいる。

【0040】混合液調製工程においては、先ず、飽和炭化水素、芳香族炭化水素、含フッ素アルコール、含フッ

\*挙げられる。ただし、下記式中、 $q$ は1~8の整数、 $r$ は1~8の整数、 $t$ は1~3の整数を示す。

... (i)

... (ii)

... (iii)

素エーテル、及び含フッ素アルカンからなる群から選ばれる少なくとも1種の成分と、スルホン酸型パーフルオロカーボン重合体と、フッ素を含まないアルコール、エーテル、及びジアルキルスルホキシドからなる群から選ばれる少なくとも1種の有機溶媒とからなる溶液を当該溶液の粘度が50~20000cPとなるように調製する。ここで、スルホン酸型パーフルオロカーボン重合体は上記成分と上記有機溶媒の混合溶媒に溶解してもよく、先ず上記有機溶媒に溶解し、その後上記成分を添加してもよい。

【0041】そして次に、この溶液に白金担持カーボンブラック等の触媒を分散させ、触媒層形成用の混合液を当該混合液の粘度が50~20000cPとなるように調製する。

【0042】ここで、有機溶媒としては、炭素数1~6のアルコール、炭素数2~6のエーテル、及び炭素数2~6のジアルキルスルホキシドからなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物を使用することが好ましい。更に、上記有機溶媒の好ましい具体例としては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、1,4-ジオキサン、 $n$ -プロピルエーテル、ジメチルスルホキシド等が挙げられる。

【0043】また、上記溶媒に加え更に添加する成分としては、飽和炭化水素、芳香族炭化水素、含フッ素アルコール、含フッ素エーテル、及び含フッ素アルカンからなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物を使用する。

【0044】上記の飽和炭化水素としては、例えば、ヘキサン、ヘプタン、ノナン、デカン等の鎖状炭化水素等が挙げられる。また、芳香族炭化水素としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン等が挙げられる。更に、含フッ素アルコールとしては、例えば、2,2,2-トリフルオロエタノール、2,2,3,3,3-ペンタフルオロ-1-プロパノール、2,2,3,4,4,4-ヘキサフルオロ-1-ブタノール、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール、1,1,1,2,3,3-ヘキサフルオロブタノール等が挙げられる。また、含フッ素アルカンとしては、例えば、1,3-ジクロロ-1,1,2,2,3-ペンタフルオロプロパン、3,3-ジクロロ-1,1,1,2,2-ペンタフルオロプロパン、1,1,1,2,2,3,4,5,5,5-デカフルオロペンタン、1,1,1-トリクロロ-2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロパン、1,1,2,2,3,3,4-ヘプタフルオロシ

クロペンタン等が挙げられる。更に、含フッ素エーテルとしては、例えば、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピルメチルエーテル、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピルフルオロメチルエーテル、1, 1, 3, 3, 3-ペンタフルオロ-2-トリフルオロメチルプロピルメチルエーテル、1, 1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4-ノナフルオロブチルメチルエーテル、1, 1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4-ノナフルオロブチルエーテル等が挙げられる。

【0045】ここで、上記の飽和炭化水素、芳香族炭化水素、含フッ素アルコール、含フッ素エーテル、及び含フッ素アルカンの中でも、混合液を増粘させやすいという観点から、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロ-1-プロパノール、1, 1, 1, 2, 3, 3-ヘキサフルオロブタノール、1, 1, 1, 2, 2, 3, 4, 5, 5-デカフルオロペンタン、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4-ヘプタフルオロシクロペンタン、1, 1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4-ノナフルオロブチルメチルエーテル、1, 1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4-ノナフルオロブチルエーテル、3, 3-ジクロロ-1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパン又は1, 3-ジクロロ-1, 1, 2, 2, 3-ペンタフルオロプロパンを使用することが好ましい。

【0046】また、混合液には、例えば触媒等の固形成分が含まれるが、混合液中の固形成分の濃度は、混合液全質量に対して0.01~20質量%であることが好ましく、0.1~15質量%であることがより好ましい。固形成分の濃度が0.01質量%未満であると、次の触媒層形成工程において、噴霧、塗布、濾過転写等の方法により所定の部材に混合液を触媒層を形成する際に、これらの作業の回数を多く繰り返さなければ所定の厚さのガス拡散電極が得られず触媒層の生産効率が悪くなる傾向がある。また、固形成分濃度が20質量%を超えると混合液の粘度が高くなりすぎる恐れがある。

【0047】また、混合液中における上記の含フッ素アルコール等の溶媒と、フッ素を含まないアルコール、エーテル及びジアルキルスルホキッドからなる群から選ばれる1種以上の溶媒との混合比は20:80~90:10であることが好ましく、30:70~80:20であることがより好ましい。この範囲内であれば、混合溶液の粘度を50~20000cPに調整し易い。一般に、含フッ素アルコール等が少なく粘度が低くなり、多いと粘度が高くなる傾向にある。

【0048】次に、触媒層形成工程において、混合液調製工程において粘度を所定の範囲に調節して調製した混合液を用いて高分子電解質膜、ガス拡散層、又は、支持板上に触媒層厚さが均一になるように形成する。このとき高分子電解質膜、ガス拡散層、又は、支持板上には、はじめ有機溶媒等の揮発成分を含んだ状態で触媒層が形成され、これに所定の熱処理を施すことにより揮発成分

が除去されて先に述べた空隙部の構造を有する触媒層が形成される。ここで、高分子電解質膜、ガス拡散層、又は、支持板上に揮発成分を含む状態の触媒層を形成する方法は特に限定されず、例えば、噴霧、塗布、濾過転写等の手法を用いてよいが、作業の簡便性の観点から塗布による方法が好ましい。また、上記の熱処理の方法も特に限定されず、例えば、大気中で焼成してもよく、更にその後所定の圧力と温度のもとでホットプレスを施してもよい。

【0049】次に、触媒層配置工程において、触媒層形成工程において形成された触媒層をカソード及び／又はアノードの触媒層として高分子電解質膜とガス拡散層との間に配置する。このとき触媒層形成工程において触媒層を高分子電解質膜上に形成した場合には、例えば、別途用意したガス拡散層を当該ガス拡散層と高分子電解質膜とで触媒層を挟持するようにして触媒層上に配置する。また、触媒層形成工程において触媒層をガス拡散層上に形成した場合には、例えば、別途用意した高分子電解質膜を当該高分子電解質膜とガス拡散層とで触媒層を挟持するようにして触媒層上に配置する。更に、触媒層形成工程において触媒層を支持板上に形成した場合には、例えば、別途用意したガス拡散層（又は高分子電解質膜）を当該ガス拡散層（又は高分子電解質膜）と支持板とで触媒層を挟持するようにして触媒層上に配置し、その後支持板を剥離して別途用意した高分子電解質膜（又はガス拡散層）上に転写する。

【0050】なお、上記の触媒層配置工程において、触媒層を形成した高分子電解質膜とガス拡散層との接合、又は、高分子電解質膜と触媒層を形成したガス拡散層との接合を行ってもよい。この場合、単位セルはいわゆる電極・膜接合体となる。上記の両者の接合は、例えば、ホットプレスやロールプレスにより行ってもよい。このとき、特開平7-220741号公報等に開示されているように、特殊な接着剤を用いて非加熱により両者を接合させてもよい。また、予め用意したPTFEやポリエチレンテレフタレートなどの基材平板上に触媒層を塗布等により形成した後、これを高分子電解質膜にホットプレスにより転写する、いわゆる転写法を用いてもよい。

【0051】以上、本発明の好適な実施形態について詳細に説明したが、本発明は上記実施形態に限定されるものではない。

【0052】例えば、上記の本発明の固体高分子型燃料電池の実施形態においては、アノード反応ガスとして水素を主成分とするガスを用いる場合の固体高分子型燃料電池について説明したが、本発明の固体高分子型燃料電池はこれに限定されるものではなく、例えば、アノード反応ガスとしてメタノールガスをアノードに直接導入する構成のものであってもよい。

【0053】

【実施例】以下、実施例及び比較例を挙げて本発明の固

体高分子型燃料電池及び固体高分子型燃料電池の製造方法の内容を更に詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、以下に示す実施例及び比較例の固体高分子型燃料電池について、アノード及びカソードの触媒層形成用の混合液の粘度と、アノード及びカソードの触媒層の特徴を示す層内の全細孔容積に対する細孔径 $10\sim30\mu\text{m}$ の細孔容積の割合を表1に示す。

【0054】（実施例1）実施例1の単位セルは、以下に説明する手順により作製した。まず、 $\text{Ar}$ が $1.1\text{meq./g}$ であるテトラフルオロエチレンに基づく重合単位と $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{H}$ に基づく重合単位とからなる共重合体をエタノールに溶解させてこの共重合体の濃度が $9.0\text{質量\%}$ であるエタノール溶液 $14.3\text{g}$ を調製し、そこに $2, 2, 3, 3$ -ペンタフルオロ-1-プロパノール $25.6\text{g}$ を添加し、更に、 $40\text{質量\%}$ 白金担持カーボンブラック粉末 $3.0\text{g}$ を添加して十分に攪拌混合し、粘度が $7200\text{cP}$ の触媒層形成用の混合液を調製した。

【0055】次に、ガス拡散層として、撥水性カーボンクロス（繊維織布）を撥水性カーボン粉末層（カーボンブラックとPTFEの混合物）で目詰めた厚さ $300\mu\text{m}$ のものを用意した。また、高分子電解質膜として、スルホン酸型パーフルオロカーボン重合体からなるイオン交換膜（商品名：フレミオンS、旭硝子社製、 $\text{Ar}=1.0\text{meq./g}$ 、乾燥膜厚 $50\mu\text{m}$ ）を用意した。

【0056】次に、触媒層形成用の混合液を上記高分子電解質膜の両面に層厚が $30\mu\text{m}$ 、白金の含有量が $0.5\text{mg/cm}^2$ 、となるようにアプリケーションで1回塗布し、次いで、大気中、 $120^\circ\text{C}$ で1時間乾燥させた。乾燥終了後、この高分子電解質膜と触媒層との接合体の両側にガス拡散層をその撥水性カーボン粉末層が触媒層の面に接するようにして配置し、更に、温度 $160^\circ\text{C}$ 、圧力 $3\text{MPa}$ の条件の下で5分間ホットプレスをした。次に、作製した電極・膜接合体を有効電極面積が $10\text{cm}^2$ となるように切り出し、電極・膜接合体を作製した。

【0057】ここで、水銀ポロシメータ（CE Instruments社製）を用いて作製した電極・膜接合体の触媒層内に形成される細孔の細孔容積を測定した。総細孔容積は $1250\text{mm}^3/\text{g}$ であり、このうち全細孔容積に対する細孔径 $10\sim30\mu\text{m}$ の細孔容量の割合は $32\%$ であった。

【0058】（実施例2） $2, 2, 3, 3$ -ペンタフルオロ-1-プロパノールのかわりに、これと同質量の $1, 1, 2, 2, 3, 3$ -4-ヘプタフルオロシクロペンタンを使用した以外は実施例1と同様にして表1に示す粘度を有する触媒層形成用の混合液を調製し、更に表1に示す触媒層構造を有する電極・膜接合体を得た。

【0059】（実施例3）以下に説明する手順により表1に示す粘度を有する触媒層形成用の混合溶液を調製した以外は、実施例1と同様にして表1に示す触媒層構造を有する電極・膜接合体を得た。

【0060】すなわち、まず、 $40\text{質量\%}$ 白金担持カーボンブラック粉末 $3.0\text{g}$ をエタノール $25\text{g}$ 中に分散させて、これに $\text{Ar}$ が $1.1\text{meq./g}$ であるテトラフルオロエチレンに基づく重合単位と $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{H}$ に基づく重合単位とからなる共重合体を溶解させてこの共重合体の濃度が $9.0\text{質量\%}$ である触媒分散液 $12.4\text{g}$ を調製した。次に、エバポレータを使用し湯浴中で $50^\circ\text{C}$ に保持しながらこの触媒分散液中のエタノールを除去し、触媒と共重合体との混合物を主成分とする固形物 $3.7\text{g}$ を得た。そして、そこに添加成分として $2, 2, 3, 3$ -ペンタフルオロ-1-プロパノール $33.3\text{g}$ を添加して、十分に攪拌混合し、粘度が $100\text{cP}$ の触媒層形成用の混合液を調製した。

【0061】（比較例1） $2, 2, 3, 3$ -ペンタフルオロ-1-プロパノールのかわりに、これと同質量の溶媒であるエタノールを使用した以外は実施例1と同様にして表1に示す粘度を有する触媒層形成用の混合液を調製し、更に表1に示す触媒層構造を有する電極・膜接合体を得た。

【0062】（比較例2）実施例1と同様の共重合体をエタノールに溶解させてこの共重合体の濃度が $15.0\text{質量\%}$ であるエタノール溶液 $3.6\text{g}$ を調製し、そこに $2, 2, 3, 3$ -ペンタフルオロ-1-プロパノール $17.0\text{g}$ を添加し、更に、 $40\text{質量\%}$ 白金担持カーボンブラック粉末 $3.0\text{g}$ を添加して十分に攪拌混合し、粘度が $24000\text{cP}$ の触媒層形成用の混合液を調製した以外は実施例1と同様にして表1に示す触媒層構造を有する電極・膜接合体を得た。

【0063】【電池特性試験】上記の実施例1～実施例3、比較例1及び比較例2の各単位セル（電極・膜接合体）にセパレータを装着して測定セルとし、電子負荷と直流電源（高砂製作所社製、FK400L及びEX750L）を用いて測定セルの電流電圧特性試験を行った。測定条件は、水素導入口圧力； $0.2\text{MPa}$ 、空気導入口圧力； $0.2\text{MPa}$ 、測定セルの作動温度； $70^\circ\text{C}$ とし、作動前の開回路電圧を測定し、その後、端子間電圧を $0.6\text{V}$ に保持した場合における各測定セルの出力電流密度（ $\text{A/cm}^2$ ）を経時的に測定した。なお、各測定セルの出力電流密度は、起動後10時間、500時間、1000時間の値を測定した。また、この作動条件において水素利用率が $70\%$ 、空気利用率が $40\%$ となるように水素ガス及び空気の流量を調節した。

【表1】

	カソード及びアノードの触媒層				電池特性			
	触媒層形成用の混合液の粘度 /cP	全細孔容積 /mm <sup>3</sup> ・g <sup>-1</sup>	細孔径 10 ~ 30 μm の細孔容積の割合 /vol. %	触媒層の層厚 /μm	開回路電圧 /mV	起動初期 (10 時間後) の出力電流密度 /A・cm <sup>-2</sup> at 600mV	100 時間後の出力電流密度 /A・cm <sup>-2</sup> at 600mV	1000 時間後の出力電流密度 /A・cm <sup>-2</sup> at 600mV
実施例 1	7200	1250	32	50	970	1.74	1.73	1.71
実施例 2	6000	1500	30	50	965	1.73	1.73	1.71
実施例 3	100	1300	26	50	970	1.74	1.72	1.71
比較例 1	25	750	18	50	960	1.20	1.16	1.13
比較例 2	24000	800	16	50	960	1.35	1.32	1.30

## 【0064】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、電極の触媒層内に含有される触媒の量にみあった十分な反応サイトを長期間安定に確保することが可能となるの

10 で、高い電池出力を起動初期から長期にわたり安定して得ることのできる固体高分子型燃料電池及び固体高分子型燃料電池の製造方法を提供することができる。

フロントページの続き

F ターム (参考) 5H018 AA06 AS02 AS03 BB01 BB03  
BB05 BB06 BB08 BB12 DD06  
DD08 EE03 EE05 EE07 EE08  
EE10 EE18 EE19 HH00 HH04  
HH05  
5H026 AA06 BB01 BB02 BB03 BB04  
BB08 CX03 CX05 EE02 EE05  
EE08 EE19 HH00 HH04 HH05